

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 166 230
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85108442.8

(51) Int. Cl.: **C 07 D 241/42, G 03 G 5/06,**
G 03 G 5/04

(22) Anmeldetag: 24.05.85

(30)

Priorität: 29.05.84 DE 3420039

(71)

Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **02.01.86**
Patentblatt 86/1

(84)

Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB

(72)

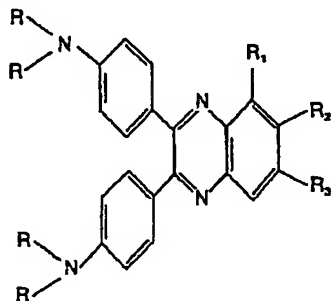
Erfinder: **Pawlowski, Georg, Dr. Dipl.-Chem.,**
Bilcherstrasse 48, D-6200 Wiesbaden (DE)

(54)

2,3-Bis(dialkylaminophenyl)chinoxaline und ihre Verwendung in elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien.

(57)

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2,3-Bis(dialkylaminophenyl)chinoxaline der allgemeinen Formel



In welcher

R Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen,
R₁ Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen,
R₂ gleich oder verschieden ist von R₁ und Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und
R₃ gleich oder verschieden ist von R₂ und Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, und deren Verwendung als photoleitfähige Substanzen in elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterial.

EP 0 166 230 A1

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

84/K 045

WLK-Dr.S.-gv
23. Mai 1985

2,3-BIS(DIALKYLAMINOPHENYL)CHINOXALINE UND IHRE VERWEN-
DUNG IN ELEKTROPHOTOGRAPHISCHEN AUFZEICHNUNGSMATERIALIEN

- Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2,3-Bis(dialkyl-
5 aminophenyl)chinoxaline und ihre Verwendung als photo-
leitfähige Substanzen in elektrophotographischen Auf-
zeichnungsmaterialien, insbesondere für den Flachdruck
oder die Resisttechnik.
- 10 Die Verwendung von Chinoxalinderivaten als Photoleiter in
elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien ist be-
reits bekannt (DE-PS 12 54 469 entsprechend GB-PS
1,062,935 und GB-PS 1,004,461). Die dort beschriebenen
Chinoxalinderivate zeigen jedoch keine hohen Ansprüchen
15 genügenden Lichtempfindlichkeiten. So sind beispielsweise
derartige Photoleiter enthaltende elektrophotographische
Aufzeichnungsmaterialien für eine Laserbelichtung infolge
mangelnder Empfindlichkeit nicht besonders geeignet, da
kein ausreichender Ladungskontrast zwischen belichteten
20 und nicht belichteten Schichtteilen erhalten wird. Auch
bei der Verwendung herkömmlicher Lichtquellen erweisen
sich diese Aufzeichnungsmaterialien als weniger gut ge-
eignet, da sie selbst bei lang anhaltender, intensiver
Belichtung eine unerwünscht große Restladung aufweisen.
25 Dies führt dazu, daß auch belichtete Schichtbereiche bei
Entwicklung Tonermaterial annehmen und zu einem wenig
randscharfen oder schlecht aufgelösten sichtbaren Bild
führen.
- 30 Es bestand daher die Aufgabe, für elektrophotographische
Aufzeichnungsmaterialien guter Lichtempfindlichkeit und

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

intensiven Kontrasts wirksamere Photoleiter anzugeben.

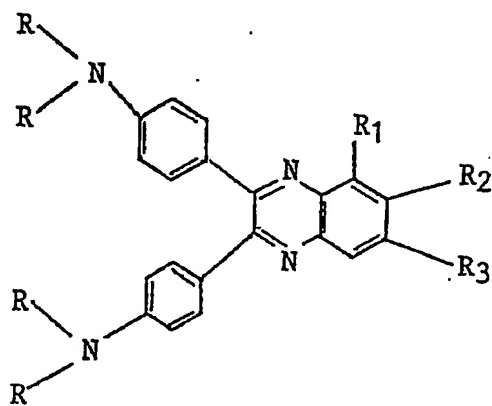
Es wurde überraschend gefunden, daß sich hochlichtempfindliche elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien mit
5 geringem Restpotential und großem Kontrast dann erhalten lassen, wenn man solche Chinoxalinderivate als photoleitfähige Substanzen verwendet, die im carbocyclischen Ring eine oder mehrere Alkyl- oder Alkoxygruppen tragen, ohne
10 daß dadurch andere für den elektrophotographischen Prozeß relevante Eigenschaften wie Dunkelentladung oder drucktechnische Eigenschaften nachteilig beeinflußt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind 2,3-Bis(di-
alkylaminophenyl)chinoxaline der allgemeinen Formel

15

20

25



30

in welcher R Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen,
R₁ Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen,
R₂ gleich oder verschieden ist von R₁ und

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und

R_3 gleich oder verschieden ist von R_2 und Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen

5 bedeuten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen 2,3-Bis(dialkylaminophenyl)chinoxaline der allgemeinen Formel als photoleitfähige Substanzen in elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere für Flachdruckformen oder Resistmaterialien, wobei die erfindungsgemäßen Chinoxalinderivate gegebenenfalls auch in Kombination mit anderen organischen oder anorganischen Photoleitertypen und üblichen Zusätzen eingesetzt werden können.

Bevorzugt sind solche 2,3-Bis(dialkylaminophenyl)chinoxaline der allgemeinen Formel, in denen R Methyl oder Ethyl, R_1 Wasserstoff oder Methyl, R_2 Methyl, Ethyl, Methoxyl oder Ethoxyl und R_3 Wasserstoff, Methyl oder Methoxyl bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt sind solche 2,3-Bis(dialkylaminophenyl)chinoxaline der allgemeinen Formel, in denen R Methyl oder Ethyl, R_1 und R_3 Wasserstoff oder Methyl und R_2 Methyl, Methoxyl oder Ethoxyl bedeuten, wie beispielsweise

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

- 2,3-Bis(4'-dimethylaminophenyl)-6-methyl-chinoxalin,
Fp.: 163 bis 164°C;
- 2,3-Bis(4'-dimethylaminophenyl)-6-methoxy-chinoxalin,
Fp.: 194 bis 195°C;
- 5 2,3-Bis(4'-dimethylaminophenyl)-6-ethoxy-chinoxalin,
Fp.: 179 bis 181°C;
- 2,3-Bis(4'-dimethylaminophenyl)-5,6-dimethyl-chinoxalin,
Fp.: 212 bis 213 °C;
- 2,3-Bis(4'-dimethylaminophenyl)-6,7-dimethyl-chinoxalin,
10 Fp.: 196 bis 197°C;
- 2,3-Bis(4'-diethylaminophenyl)-6-methyl-chinoxalin,
Fp.: 142 bis 143,5°C;
- 2,3-Bis(4'-diethylaminophenyl)-6-methoxy-chinoxalin,
Fp.: 129 bis 130,5°C;
- 15 2,3-Bis(4'-diethylaminophenyl)-6-ethoxy-chinoxalin,
Fp.: 112 bis 113°C;
- 2,3-Bis(4'-diethylaminophenyl)-5,6-dimethyl-chinoxalin,
Fp.: 142 bis 143 °C;
- 2,3-Bis(4'-diethylaminophenyl)-6,7-dimethyl-chinoxalin,
20 Fp.: 126 bis 128°C.

Die erfindungsgemäßen Chinoxaline sind neu. Ihre Herstellung ist als im Prinzip bekannt anzusehen und kann beispielsweise durch Umsetzung des entsprechenden Bis-dialkylaminobenzils mit dem entsprechenden o-Phenylendiamin
25 in einem polar protischen Lösungsmittel gegebenenfalls unter Zusatz eines sauren Katalysators (vgl. W. Bost und E.E. Towell, J. Amer. Chem. Soc., 70, 903 (1948)) erfolgen.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

Die entsprechend substituierten Benzile wie z.B. 4,4'-
Bis-dimethylaminobenzil, 4,4'-Bis-diethylaminobenzil,
4,4'-Bis-dipropylaminobenzil usw. sind nach bekannten Li-
teraturvorschriften erhältlich (C. Tüzün, M. Ogliaruso
5 und E.I. Becker, Org. Synth. Coll. Vol. V, S. 111
(1973)).

Zahlreiche der o-Phenylenderivate sind im Handel erhält-
lich oder nach bekannten Literaturvorschriften herstell-
10 bar. So können 3,4-Diaminotoluol, 3,4-Diaminoanisol, 3,4-
Diaminophenetol, 3,4-Diamino-o-xylo, 4,5-Diamino-o-xylo
oder 4,5-Diaminoveratrol (vgl. z.B. J. Ehrlich und T.M.
Bogert, J. Org. Chem., 12, 522 (1947)) Verwendung finden.
Die Bildung der erfindungsgemäßen Chinoxaline kann in
15 ethanolischer Lösung unter Chlorwasserstoff-Katalyse oder
in essigsaurer Lösung ohne zusätzlichen Katalysator vor-
genommen werden. Die Umsetzung erfolgt unter Rückflußbe-
dingungen und verläuft im allgemeinen innerhalb von drei
Stunden mit fast quantitativer Ausbeute. Die intensiv
20 gelb gefärbten Produkte werden durch Ausfällung in Was-
ser, welches gegebenenfalls alkalisch eingestellt ist,
isoliert. Ihre Reinigung kann durch Umkristallisation aus
einem Alkohol/Wasser-Gemisch erfolgen.

25 Die erfindungsgemäßen Chinoxaline der allgemeinen Formel
zeigen eine unerwartet viel größere Lichtempfindlichkeit
als die bekannten und in der DE-PS 12 54 469 und der
GB-PS 1,004,461 aufgeführten Verbindungen. Es war überra-
schend, daß zur Erreichung hoher Lichtempfindlichkeiten
30 des Photoleiters das Zusammenwirken mindestens zweier Di-

alkylaminophenylgruppen in 2- und 3-Stellung und mindestens einer elektronenspendenden Alkyl- oder Alkoxygruppe in der 5-, 6- oder 7-Stellung des Chinoxalinringes notwendig ist.

5

Es haben sich solche Chinoxaline nach der allgemeinen Formel als besonders vorteilhaft erwiesen, bei denen R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, Methoxyl oder Ethoxyl bedeuten, wobei höchstens
10 zwei der Reste R_1 , R_2 und R_3 gleichzeitig Wasserstoff, Methyl, Methoxyl oder Ethoxyl darstellen.

Es war auch überraschend, daß sich bei den erfindungsgemäßen Chinoxalinen andere, für den elektrophotographischen Prozeß sowie die für druck- und kopiertechnische
15 Eigenschaften wichtigen Parameter nicht verschlechtern, sondern im Gegenteil ebenfalls höheren Ansprüchen genügende Eigenschaften aufweisen.

20 So zeigen die photoleitfähigen Schichten mit Chinoxalinderivaten der allgemeinen Formel beispielsweise nach Aufladung und Lagerung im Dunkeln nur einen sehr geringen Spannungsabfall. Dies ist überraschend, da für zahlreiche photoleitfähige Substanzen bekannt ist, daß eine Überla-
25 dung eines Moleküls mit elektrophotographisch aktiven Substituenten wie z.B. einer Dialkylaminogruppe oder ähnlichen elektronenspendenden Substituenten in vielen Fällen zu einer hohen Dunkelentladung führt.

30 Gleichzeitig findet bei der Belichtung des elektrophoto-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

graphischen Aufzeichnungsmaterials nach der Erfindung eine rasche und sehr vollständige Entladung statt, so daß ein ungewöhnlich hoher Spannungskontrast zwischen belichteten und unbelichteten Schichtteilen entsteht und bei
5 der Entwicklung mit feinteiliger Tonersubstanz einwandfreie, randscharfe und hochaufgelöste, auch feinste Bildelemente wiedergebende Abbildungen der Vorlage erhalten werden.

10 Diese Eigenschaften lassen die erfindungsgemäßen Chinoxaline sowie die sie enthaltenden Aufzeichnungsmaterialien auch bei Anwendung von Flüssigentwicklung oder, bei entsprechender Sensibilisierung, für Belichtungen mittels Laserstrahl interessant erscheinen.

15 Als weitere Vorteile der erfindungsgemäßen Chinoxalinderivate der allgemeinen Formel enthaltenden Aufzeichnungsmaterialien seien ihre rasche Aufladbarkeit, hohe Aufladungskapazität und ihre hervorragende Verträglichkeit mit Polymeren der verschiedensten chemischen Zusammensetzungen erwähnt, wobei infolge der geringen Kristallisationstendenz der erfindungsgemäßen Chinoxaline bei
20 Bedarf hohe Anteile derselben bis zu 95% keinerlei Kristallisationstendenz zeigen.

25 Die erfindungsgemäßen Chinoxaline sind darüber hinaus in hohem Maße verträglich mit anderen organischen oder anorganischen Photoleitertypen, so daß neben Mischungen der Chinoxaline untereinander auch Mischungen mit anderen
30 Verbindungen eingesetzt werden können, die zum Teil hervorragende elektrophotographische Eigenschaften besitzen.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien mit den erfindungsgemäßen Chinoxalinen lassen sich sowohl negativ als auch positiv aufladen.

- 5 Schließlich haben toxikologische Untersuchungen ergeben, daß die erfindungsgemäßen Chinoxaline physiologisch unbedenklich sind, was insbesondere im Hinblick auf Umweltbelastungen von großer Bedeutung ist.
- 10 Die erfindungsgemäßen Chinoxaline sind in üblichen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Daher bestehen von Seiten der Photoleiter keinerlei Beschränkungen bezüglich der bei der Beschichtung verwendeten Lösungsmittel oder nachfolgend eingesetzten Verarbeitungsschemikalien, so daß deren Auswahl in weiten Bereichen hinsichtlich ihrer Umweltfreundlichkeit erfolgen kann.
- 15

- Wenngleich die erfindungsgemäßen Chinoxaline für sich filmbildend sind, ist es doch zweckmäßig, diese mit organischen Polymerisaten zur Erhaltung mechanisch widerstandsfähiger Aufzeichnungsmaterialien zu mischen.
- 20

- Für die Auswahl des polymeren Bindemittels sind neben den Filmbildungseigenschaften die Alkalilöslichkeit, die elektrischen Eigenschaften sowie die Haftungseigenschaften auf dem elektrisch leitenden Schichtträger, Druckdauerhaftigkeit und schließlich die physiologische Unbedenklichkeit entscheidend. Besonders geeignet sind solche Bindemittel, die in einem wäßrigen oder alkoholischen Lösungsmittel unter Zusatz von Säure oder bevorzugt von Alkali löslich sind.
- 25
- 30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

Vorteilhafterweise werden hochmolekulare Bindemittel mit ausreichender Alkalilöslichkeit verwendet. Die Alkalilöslichkeit läßt sich durch Einbau gewisser Gruppen wie beispielsweise Säureanhydridgruppen, Carboxylgruppen, phenolische und aliphatische Hydroxygruppen, Sulfonsäure-,
5 Sulfonamid- oder Sulfonimidgruppen oder durch elektronenziehende Gruppen aktivierte Urethangruppen erreichen.

Für die Herstellung von lichtempfindlichen Schichten für
10 den Drucksektor sind Copolymerisate mit Säureanhydridgruppen, teilveresterten Säureanhydridgruppen, Carboxylgruppen und Phenolharzen besonders geeignet, da derartige Mischungen hervorragende elektrophotographische Eigenschaften und sehr gute drucktechnische Eigenschaften miteinander
15 verbinden.

Insbesondere seien folgende Polymerisate erwähnt:
Copolymerisate aus Styrol oder substituierten Styrolen mit Maleinsäureanhydrid, Copolymerisate aus Styrol oder
20 substituiertem Styrol mit teilverestertem Maleinsäureanhydrid, Copolymerisate aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Acrylsäureestern sowie Umsetzungsprodukte aus freie Hydroxylgruppen enthaltenden Polyvinylacetalen und Sulfonylisocyanaten.

25 Werden Phenolharze als Bindemittel eingesetzt, so werden Homo- oder Copolymerisate des Hydroxystyrols oder Novolakharze bevorzugt, wobei letztere beispielsweise durch Kondensation von Phenol oder Kresol mit Formaldehyd
30 hältlich sind.

Der Anteil des Bindemittels kann infolge der filmbildenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Chinoxaline in weiten Grenzen variiert werden, ohne daß es zu einer Kristallisation oder einem Ausschwitzen der photoleitfähigen Substanz kommt. Bevorzugt sind Ausführungen, in denen das Gewichtsverhältnis Polymerisat zu Photoleiter zwischen 1 zu 20 und 4 zu 1 variiert. Die besten Ergebnisse werden bei einem Verhältnis zwischen 1 zu 2 und 2 zu 1 erreicht. Der Photoleiteranteil beträgt hiernach zwischen 20 und 95 Gewichtsprozent, bezogen auf die Photoleiterschicht.

Wenngleich das elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial nach der Erfindung von sich aus photoleitfähig ist, läßt sich seine Lichtempfindlichkeit gegenüber sichtbarem Licht, insbesondere in speziell interessanten spektralen Bereichen, durch den Zusatz von sensibilisierenden Farbstoffen erheblich erhöhen.

Als geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe seien Triphenylmethanfarbstoffe wie Malachitgrün (C.I. 42000), Brillantgrün (C.I. 42040), Kristallviolett (C.I. 42555) und dergleichen, Thiazinfarbstoffe wie Methylenblau (C.I. 52015), Methylengrün (C.I. 52020) und dergleichen, Oxazinfarbstoffe wie Caprylblau (C.I. 48035) und dergleichen, Astrazonfarbstoffe wie Astrazon gelb 3GL (C.I. 48035), Astrazon orange R (C.I. 48040), Astrazon rot (C.I. 48020) und dergleichen, Cyaninfarbstoffe wie Aizen Astra Phloxin FF (C.I. 48070) und dergleichen, Xanthenfarbstoffe wie Rhodamin FB (C.I. 45170) und dergleichen und Pyry-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

lium- bzw. Benzopyryliumfarbstoffe sowie geeignete Kombinationen dieser Farbstoffe genannt.

Weiterhin können in diesen Matrices lösliche Indigoid-,
5 Chinacridon- oder Azofarbstoffe eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt werden als Sensibilisierungsfarbstoffe dabei Astrazonorange R (C.I. 48040), Rhodamin FB (C.I. 45170) und Brillantgrün (C.I. 42040) allein oder in
10 Mischung eingesetzt.

Die der photoleitfähigen Schicht zuzusetzende Menge an Sensibilisierungsfarbstoff kann in Grenzen von etwa 0,01 bis 30% schwanken. Bevorzugt werden zwischen 1 und 5%,
15 bezogen auf eingesetzten Photoleiter, verwendet.

Als geeignete Schichtträger für das elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial nach der Erfindung werden elektrisch leitende Folien oder Bleche mit hydrophilen
20 Oberflächen verwendet, beispielsweise elektrisch leitfähiges Papier, Aluminium- oder Zinkfolien und -bleche, Mehrmetallbleche wie Kupfer-Aluminiumbleche, Chrom-Kupferbleche und dergleichen oder metallbedampfte oder metallisierte Kunststofffolien.

25 Besonders bevorzugt sind als Schichtträger Aluminiumbleche oder -folien, die zwecks Hydrophilierung ihrer Oberfläche einer geeigneten Vorbehandlung unterzogen werden.

30 Zu diesem Zweck wird das walzblanke Aluminiumblech ober-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 12 -

- flächlich durch mechanisches Bürsten oder elektrochemisch aufgeraut, gegebenenfalls sauer oder alkalisch gebeizt, in einer geeigneten Säure anodisiert und schließlich durch Behandeln mit Silikat oder Polyvinylphosphonsäure
- 5 hydrophiliert. Neben der Hydrophilierung wird durch diese Maßnahmen das Auftreten schädlicher Reaktionen mit der auf der Oberfläche des Schichtträgers auszubildenden elektrophotographischen Schicht verhindert.
- 10 Falls erwünscht, kann zwischen die Oberfläche des Schichtträgers und die photoleitfähige Beschichtung eine Zwischenschicht gebracht werden, die beispielsweise zu einer Haftverbesserung des photoleitfähigen Materials führt. Ebenso kann über der photoleitfähigen
- 15 Schicht eine Deckschicht ausgebildet sein, die bei der Entschichtung abgelöst werden kann, wodurch gegebenenfalls die elektrostatischen Eigenschaften der photoleitfähigen Schicht verbessert werden und die Schicht selbst geschützt wird vor mechanischem Angriff.
- 20 Die Herstellung des elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials erfolgt durch Lösen des Bindemittels, des Photoleiters, der Sensibilisatoren und sonstiger Zusätze in einem geeigneten Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch.
- 25 Eine derart erhaltene homogene Lösung wird auf den Schichtträger gebracht und getrocknet. Das Schichtgewicht der getrockneten Schicht beträgt zwischen 1 g/m^2 und
- 30 200 g/m^2 , vorzugsweise zwischen 2 g/m^2 und 15 g/m^2 .

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 13 -

Geeignete Lösungsmittel zur Herstellung einer homogenen Lösung der vorstehend beschriebenen Komponenten umfassen Alkohole, Ketone, Etheralkohole, Ether und Ester, wobei die Siedepunkte der verwendeten Lösungsmittel bei Normal-
5 druck vorzugsweise unterhalb 150°C liegen und diese physiologisch unbedenklich sind.

Wird das erfindungsgemäße elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung von Flachdruckformen
10 verwendet, so wird die beschichtete Aluminiumfolie mittels Coronaentladung aufgeladen und einer Belichtung, beispielsweise einer Rasterbelichtung, einer Kontaktbelichtung oder einer Laserbelichtung ausgesetzt. Anschließend wird das latente Bild auf der Schicht mit einem
15 feinteiligen Entwickler behandelt, das erhaltene Tonerbild fixiert und durch nachfolgendes Entschichten in die Druckvorlage überführt, wobei die keinen Toner tragenden Schichtbereiche entfernt werden.

20 Die erhaltene Druckvorlage ist an den Stellen, an denen die Schichtträgeroberfläche freigelegt wurde, hydrophil, während sie an den Stellen, an denen Toner auf der lichtempfindlichen Schicht haftet, oleophil ist. Sie ist damit in einem druckfertigen Zustand. Entsprechendes gilt für
25 die Herstellung gedruckter Schaltungen.

Das elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial nach der Erfindung kann durch geeignete Zusätze wie Chinondiazidverbindungen modifiziert werden, wodurch nach einer Gesamtbelichtung nach der Ausbildung des Tonerbildes eine
30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

Verbesserung der Löslichkeit der Nichtbildstellen bewirkt werden kann.

5 Als weitere übliche Zusätze können in der photoleitfähigen Schicht Verlaufmittel, Weichmacher oder Haftvermittler eingesetzt werden.

10 Das elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial nach der Erfindung wird bevorzugt für die Herstellung von Druckplatten mit großer Lichtempfindlichkeit, guter Auflösung, guter Druckfarbenaufnahmeeigenschaften und hoher Auflage verwendet. Weiterhin läßt sich das vorliegende Aufzeichnungsmaterial für ätzbare Resiste vorteilhaft verwenden.

15 Anhand folgender Beispiele wird die Erfindung näher erläutert, ohne daß die Erfindung auf diese begrenzt ist. In der beigefügten Formeltabelle 1 werden bevorzugt genannte Verbindungen I bis IV der erfindungsgemäßen Chin-
oxaline aufgeführt, die mit einigen (V bis VIII), in For-
20 meltabelle 2 zusammengestellten Chinoxalinen des genannten Standes der Technik verglichen werden (DE-PS 12 54 469 GB-PS 1,004,461).

25 Die Verbindungen werden durch folgende Daten charakterisiert:

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -

	Verbindung nach Formel	Fp. (°C)	Analysenergebnisse (in %)			
			C	H	N	Cl
5	I	142-143,5	berechnet: 79,4 gefunden: 79,7	7,8 7,8	12,8 12,8	
	II	163-164	berechnet: 78,5 gefunden: 78,4	6,9 6,9	14,7 14,7	
	III	112-113	berechnet: 76,9 gefunden: 77,1	7,7 7,8	11,9 12,0	
	IV	196-197	berechnet: 78,7 gefunden: 78,8	7,1 7,0	14,2 14,1	
10	V	185-186	berechnet: 73,4 gefunden: 73,8	5,0 5,1	11,7 11,5	9,9 9,6
	VI (Isomerengemisch)	185-189	berechnet: 77,7 gefunden: 77,4	5,9 5,9	11,8 11,8	
	VII	123	berechnet: 81,2 gefunden: 81,0	5,9 5,9	12,9 12,7	
	VIII (Isomerengemisch)	140-155	berechnet: 81,4 gefunden: 81,1	6,2 6,4	12,4 12,6	

Beispiel 1

- 20 Eine Beschichtungslösung, bestehend aus
- 30,0 g eines Copolymerisats von Styrol und Malein-
säureanhydrid mit einem mittleren Molekular-
gewicht von 80.000,
- 25 23,0 g 2,3-Bis(4'-diethylaminophenyl)-6-ethoxy-chi-
noxalin (Verbindung III),
- 0,1 g Rhodamin FB (C.I. 45170),
- 0,6 g Astrazonorange R (C.I. 48040) in
- 220,0 g Tetrahydrofuran,
- 30 140,0 g Ethylenglykolmonomethylether und
- 44,0 g Butylacetat,

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

wird auf eine 0,3 mm starke, elektrochemisch aufgerauhte und mit Polyvinylphosphonsäure nachbehandelte Aluminiumfolie mittels einer Rakel derart aufgetragen, daß nach dem Verdunsten des Lösungsmittelgemischs eine photoleitfähige Schicht mit einem Gewicht von 5,2 g/m² zurückbleibt.

Die Schicht wird mit einer Corona auf -450 V aufgeladen und in einer Reprokamera mit 10 Halogenstrahlern zu je 600 W 14 sec lang belichtet. Als Vorlage dient eine Klebmontage, die die üblichen Prüfelemente enthält.

Nach der Entwicklung des durch Belichtung entstandenen latenten Ladungsbildes mit einem handelsüblichen Trockenentwickler und dessen thermischer Fixierung erhält man ein sauberes, grundfreies und randscharfes Bild der Vorlage.

Zur Umwandlung in eine Druckform bringt man die Aluminiumfolie mit der das fixierte Tonerbild enthaltenden Photoleiterschicht in eine Küvette, die eine Entschichterlösung enthält. Die Entschichterlösung wurde dadurch erhalten, daß man 50 g Natriumsilikat in 250 g Glycerin (86%ig) löste und mit 390 g Ethylenglykol und 310 g Methanol verdünnte.

Die ausentwickelte Druckplatte bringt in einer Bogenoffsetdruckmaschine einige zehntausend hervorragende Drucke.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17 -

Beispiel 2

Ein wie in Beispiel 1 hergestelltes elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial wird in einem Dyntest-Gerät vermessen. Die in diesem Gerät verwendete Glühfadenlampe
5 hat eine Temperatur von 2800°K. Die Schicht wird auf -500 V aufgeladen und die Dunkelentladung aufgezeichnet. Nach 1 min beträgt das Restpotential U_D -402 V = 80,4%.

10 Wird die Schicht auf -500 V aufgeladen und belichtet, so wird nach 1 min ein Restpotential U_H von -3 V = 0,6% erhalten. Die Schicht ist nach 12 sec auf $E_{1/10}$ = -50 V entladen. Die Halbwertsempfindlichkeit $E_{1/2}$ beträgt 11,5 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$.

15 Vergleichsbeispiele

In den nachfolgenden Beispielen wird die Schichtformulierung des Beispiels 1 verwendet, wobei das erfindungsgemäße Chinoxalin des Beispiels 1 durch die in Formeltabelle 2 aufgeführten Verbindungen ersetzt wird. Das Schichtgewicht der erhaltenen Schichten liegt zwischen 5,0 und
20 5,3 g/m^2 . Die erhaltenen Schichten werden analog zu Beispiel 2 vermessen.

25 A. Photoleiter: 2-(4'-Dimethylaminophenyl)-3-(4'-chlorphenyl)-chinoxalin (Verbindung V)

Aufladung: -500 V

Restpotential U_D nach 1 min: -418 V = 83,6%

Restpotential U_H nach 1 min: - 85 V = 17,0%

30 Halbwertsempfindlichkeit $E_{1/2}$ = 33,6 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 -

- 5 B. Photoleiter: 2-(4'-Dimethylaminophenyl)-3-phenyl-6-methoxy-chinoxalin (Verbindung VI)
- Aufladung: -500 V
- Restpotential U_D nach 1 min: -405 V = 81,0%
- Restpotential U_H nach 1 min: - 71 V = 14,0%
- Halbwertsempfindlichkeit $E_{1/2} = 30,0 \text{ } \mu\text{J}/\text{cm}^2$
- 10 C. Photoleiter: 2-(4'-Dimethylaminophenyl)-3-phenyl-chinoxalin (Verbindung VII)
- Aufladung: -500 V
- Restpotential U_D nach 1 min: -458 V = 91,6%
- Restpotential U_H nach 1 min: - 68 V = 13,5%
- Halbwertsempfindlichkeit $E_{1/2} = 26,6 \text{ } \mu\text{J}/\text{cm}^2$
- 15 D. Photoleiter: 2-(4'-Dimethylaminophenyl)-3-phenyl-6-methyl-chinoxalin (Verbindung VIII)
- Aufladung: -500 V
- Restpotential U_D nach 1 min: -463 V = 92,5%
- Restpotential U_H nach 1 min: - 61 V = 12,2%
- 20 Halbwertsempfindlichkeit $E_{1/2} = 32,6 \text{ } \mu\text{J}/\text{cm}^2$

Beispiel 3

25 Wie in Beispiel 1 beschrieben wird eine Beschichtungslösung hergestellt, wobei der Photoleiter des Beispiels 1 durch die Verbindung 2,3-Bis(4'-dimethylaminophenyl)-6-methyl-chinoxalin (Verbindung II) ersetzt wird. Die Lösung wird mittels einer Rakel auf eine elektrochemisch aufgerauhte und mit Polyvinylphosphonsäure nachbehandelte

30 Aluminiumfolie aufgetragen, wobei man ein Trockenschichtgewicht von $5,9 \text{ g}/\text{m}^2$ erhält. Das Material wird wie in Beispiel 2 beschrieben vermessen.

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 -

Aufladung: -500 V

Restpotential U_D nach 1 min: -445 V = 89,0%

Restpotential U_H nach 1 min: - 11 V = 2,2%

5 Halbwertsempfindlichkeit $E_{1/2} = 13,5 \text{ } \mu\text{J}/\text{cm}^2$

Beispiel 4

Der Photoleiter des Beispiels 3 wird durch 2,3-Bis(4'-diethylaminophenyl)-6-methyl-chinoxalin (Verbindung I) ersetzt. Bei einem Trockenschichtgewicht von $5,4 \text{ g}/\text{m}^2$ erhält man folgende Meßwerte:

Aufladung: -500 V

Restpotential U_D nach 1 min: -443 V = 88,6%

15 Restpotential U_H nach 1 min: - 5 V = 1,0%

Halbwertsempfindlichkeit $E_{1/2} = 10,8 \text{ } \mu\text{J}/\text{cm}^2$

Beispiel 5

20 Eine Beschichtungslösung, bestehend aus

30,0 g eines Umsetzungsprodukts aus einem Polyvinylbutyral des mittleren Molekulargewichts

80.000 mit 71 Gewichtsprozent Vinylbutyral-,

25 27 Gewichtsprozent Vinylalkohol- und 2 Gewichtsprozent Vinylacetatgruppen und Propenylsulfonylisocyanat mit der Säurezahl 158,

23,0 g 2,3-Bis(4'-diethylaminophenyl)-6-methyl-chinoxalin (Verbindung I),

0,1 g Rhodamin FB (C.I. 45170),

30 0,6 g Astrazonorange R (C.I. 48040) in

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

220,0 g Tetrahydrofuran,
140,0 g Ethylenglykolmonomethylether und
44,0 g Butylacetat,

wird wie in Beispiel 1 beschrieben mit einem Trocken-
5 schichtgewicht von $6,0 \text{ g/m}^2$ auf eine Aluminiumfolie auf-
getragen. Die entsprechend Beispiel 2 vermessene Schicht
ergibt folgende Meßwerte:

Aufladung: -500 V

10 Restpotential U_D nach 1 min: -407 V = 81,4%

Restpotential U_H nach 1 min: - 5 V = 1,0%

Halbwertsempfindlichkeit $E_{1/2} = 12,0 \text{ } \mu\text{J/cm}^2$

Beispiel 6

15 Eine Beschichtungslösung, bestehend aus

25,0 g eines Copolymerisats aus Styrol und Malein-
säureanhydrid,

17,5 g 2,3-Bis(4'-diethylaminophenyl)-6-methyl-chino-
laxin (Verbindung I),

20 0,4 g Astrazonorange R (C.I. 48040),

0,2 g Brillantgrün (C.I. 42040) in

125,0 g Tetrahydrofuran,

80,0 g Ethylenglykolmonomethylether und

25,0 g Butylacetat,

25 wird auf eine elektrochemisch aufgerauhte und mit Poly-
vinylphosphonsäure nachbehandelte Aluminiumfolie aufge-
tragen und zu einem Schichtgewicht von $6,1 \text{ g/m}^2$ getrock-
net.

30 Entsprechend Beispiel 2 erhält man für diese Schicht fol-
gende Meßwerte:

Aufladung: -500 V
Restpotential U_D nach 1 min: -355 V = 71,0%
Restpotential U_H nach 1 min: - 2 V = 0,4%
Halbwertsempfindlichkeit $E_{1/2} = 7,5 \text{ } \mu\text{J}/\text{cm}^2$

5

Beispiel 7

Die in Beispiel 1 beschriebene Beschichtungslösung wird
derart variiert, daß 42,4 g des Photoleiters (Verbindung
III) und 10,6 g des Copolymerisats eingesetzt werden. Man
10 erhält eine elektrophotographische Schicht mit einem
Trockengewicht von $6,5 \text{ g}/\text{m}^2$. Der Photoleiter kristalli-
siert nicht aus. Man erhält entsprechend Beispiel 2 fol-
gende Meßwerte:

15

Aufladung: -500 V
Restpotential U_D nach 1 min: -445 V = 89,0%
Restpotential U_H nach 1 min: praktisch Null
Halbwertsempfindlichkeit $E_{1/2} = 8,0 \text{ } \mu\text{J}/\text{cm}^2$

20

Beispiel 8

Herstellung von

2,3-Bis(4'-dimethylaminophenyl)-6,7-dimethyl-chinoxalin
(Verbindung IV)

25

14,8 g 4,4'-Bisdimethylaminobenzil und 7,5 g 4,5-Dime-
thyl-o-phenylendiamin werden in 100 ml Essigsäure 3 h am
Rückfluß erhitzt. Die dunkelfarbene Lösung läßt man er-
kalten und gießt sie dann in Eiswasser. Die entstandene
Mischung wird gut gerührt und der gelbe Niederschlag ab-
30 gesaugt. Nach Trocknung wird aus Ethanol umkristalli-
siert.

0166230

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

Ausbeute: 18,2 g = 92% d. Th., intensiv gelbe Nadeln
Festpunkt: 196 bis 197°C

5

10

15

20

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

84/K 045

- 23 -

WLK-Dr.S.-gv

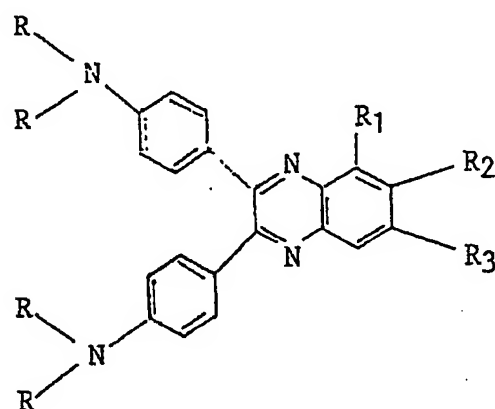
23. Mai 1985

PATENTANSPRÜCHE

1. 2,3-Bis(dialkylaminophenyl)chinoxaline der allgemeinen Formel

5

10



15

in welcher R Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen,

R₁ Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen,

20

R₂ gleich oder verschieden ist von R₁ und Alkyl oder Alkoxyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und

R₃ gleich oder verschieden ist von R₂ und Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen

25

bedeuten.

2. Chinoxaline nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R Methyl oder Ethyl,

30

R₁ Wasserstoff oder Methyl,

R₂ Methyl, Ethyl, Methoxyl oder Ethoxyl und

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 24 -

R₃ Wasserstoff, Methyl oder Methoxyl
bedeuten.

3. Chinoxaline nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R₁, R₂ und R₃ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, Methoxyl oder Ethoxyl bedeuten, wobei höchstens zwei der Reste R₁, R₂ und R₃ gleichzeitig Wasserstoff, Methyl, Methoxyl oder Ethoxyl darstellen.
4. Chinoxaline nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2,3-Bis(4'-diethylaminophenyl)-6-methyl-chinoxalin, 2,3-Bis(4'-dimethylaminophenyl)-6-methyl-chinoxalin, 2,3-Bis(4'-diethylaminophenyl)-6-ethoxy-chinoxalin oder 2,3-Bis(4'-dimethylaminophenyl)-6,7-dimethyl-chinoxalin darstellen.
5. Verwendung der 2,3-Bis(dialkylaminophenyl)chinoxaline nach Anspruch 1 bis 4 als photoleitfähige Substanzen in elektrophotographischem Aufzeichnungsmaterial.
6. Verwendung der Chinoxaline nach Anspruch 5 zusammen mit alkalilöslichen Bindemitteln und Sensibilisierungsfarbstoffen mit einem Photoleiteranteil zwischen 20 und 95 Gewichtsprozent, bezogen auf die Photoleiterschicht.
7. Verwendung der Chinoxaline nach Anspruch 5 oder 6 im Gemisch mit mindestens einem weiteren organischen oder anorganischen Photoleiter.

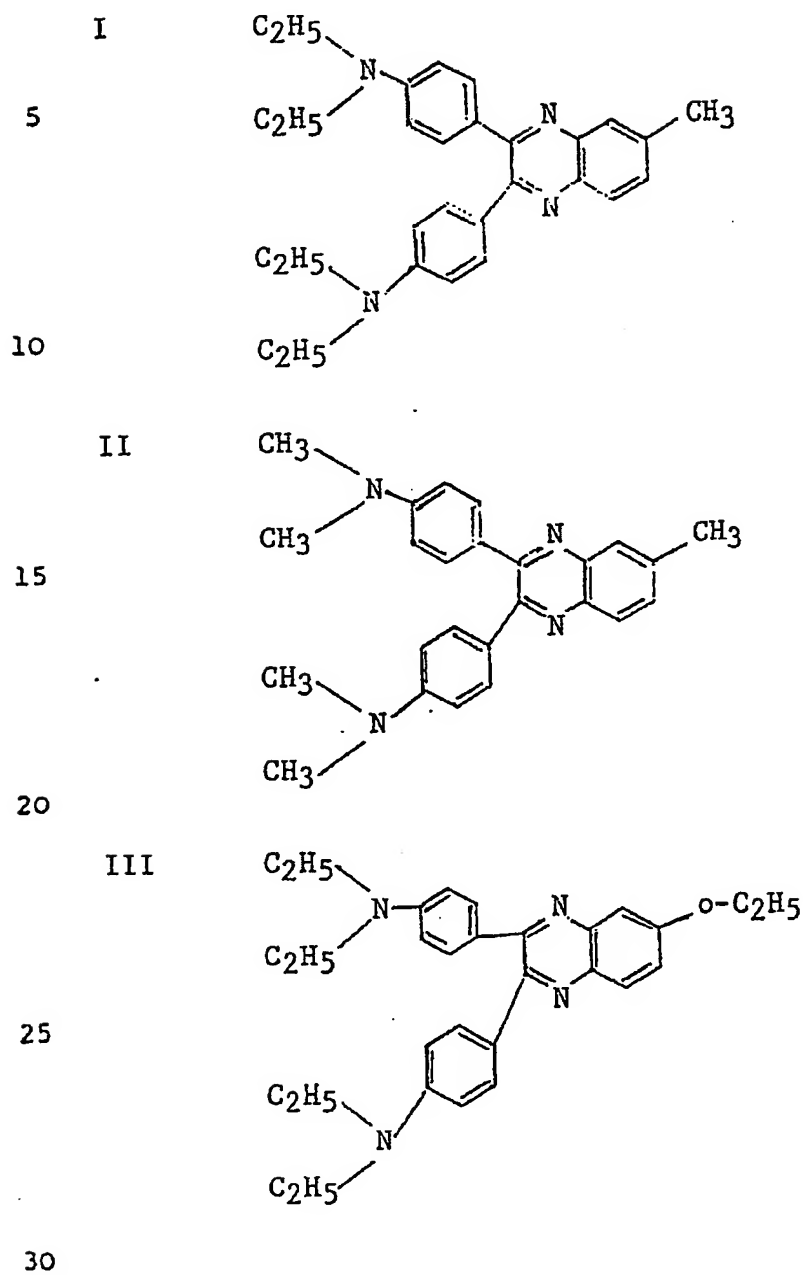
0166230

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

84/K 045
FORMELTABELLEN

- 1 -

WLK-Dr.S.-gv
23. Mai 1985

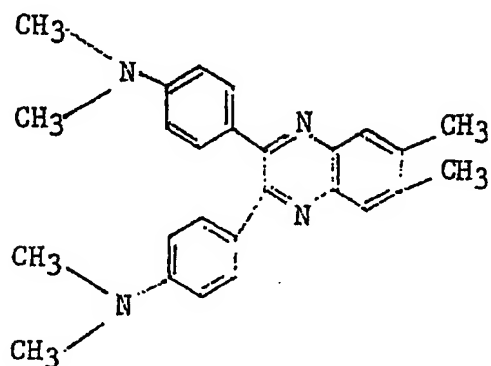
Tabelle 1

Fortsetzung Tabelle 1

IV

5

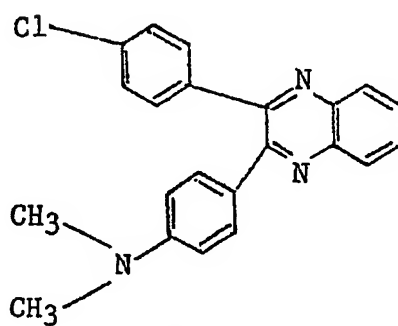
10

Tabelle 2

V

15

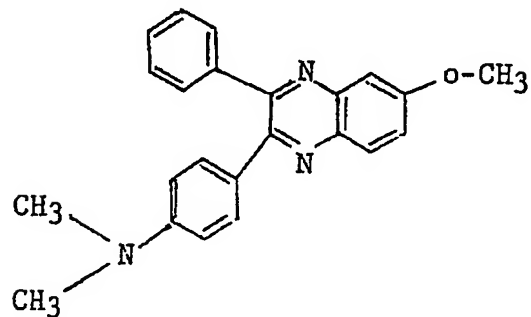
20



VI

25

30



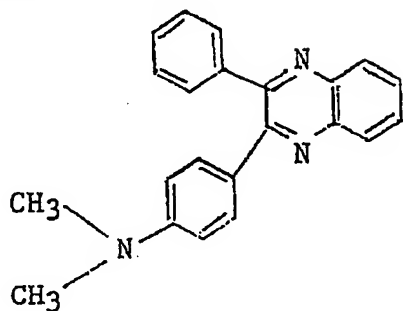
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

Fortsetzung Tabelle 2

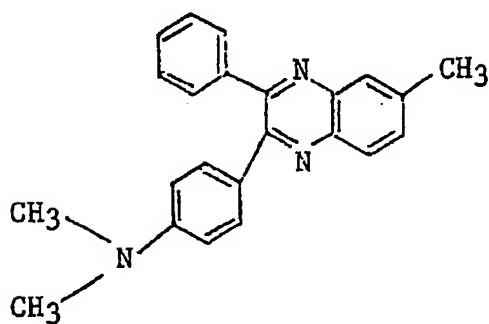
VII

5



10 VIII

15



20

25

30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0166230
Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 85106442.8
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D,X	DE - B - 1 254 469 (KALLE) * Beispiel 8 * --	1,5	C 07 D 241/42 G 03 G 5/06 G 03 G 5/04
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 87, No. 18, 31. Oktober 1977, Columbus, Ohio, USA GERLICZ, ANNA; KRASKA, JAN; WOJCIECHOWSKI, LECH "Azo pigments, derivatives of quinoxaline" Seite 67, Spalte 2, Zusammenfassung-Nr. 137 307w & Pol. 83 416 --	1	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 90, No. 8, 19. Februar 1979, Columbus, Ohio, USA KRASKA, JAN; GERLICZ, ANNA "Disazo condensation pigments, derivatives of quinoxaline" Seite 75, Spalte 1, Zusammenfassung-Nr. 56 315g & Pol. J. Chem. 1978, 52(9). --	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 07 D 241/00 G 03 G 5/00
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 05-09-1985	Prüfer HAMMER
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschnittliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

- 2 -
Nummer der Anmeldung 0166230

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 85106442.8														
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
P,X	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 101, No. 5, 30. Juli 1984, Columbus, Ohio, USA ROUBINEK, FRANTISEK; BYDZOVSKY VIKTOR; BUDESINSKY, ZDENEK "Substituted 5- and 6-quinoxalinecarboxylic acids and their tuberculostatic activity." Seite 508, Spalte 2, Zusammenfassung-Nr. 38 427m & Collect. Czech. Chem. Commun. 1984, 49(1), 285-94 --	1															
A	CH - A5 - 599 569 (HOECHST) * Formel II *	1															
A	US - A - 4 125 725 (DUFFY) * Beispiel 2 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 23, 7. Juni 1982, Columbus, Ohio, USA SOLODOVA, K.V.; SURKINA, L.A. " 2-(4'-Aminophenyl)quinoxaline" Seite 678, Spalte 2, Zusammenfassung-Nr. 199 729e & U.S.S.R. SU 887 569 (Cl. C 07 D 241/42), 07 Dec. 1981, Appl. 2 842 476. 19 Nov. 1979, From Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztzy, Tovarnye Znaki 1981, (45) 136. --	1															
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt:																	
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 05-09-1985	Prüfer HAMMER														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur																	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0166³230
Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 85106442.8
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 85, No. 22, 29. November 1976, Columbus, Ohio, USA AMERICAN HOECHST CORP. "Photopolymer multicolor proofs" Seite 673, Spalte 2, Zusammenfassung-Nr. 169 706a & Neth. Appl. 75 06,292 1975, US Appl. 474,249, 29 May 1974; 36 pp. High-quality --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, No. 3, 17. Juli 1978, Columbus, Ohio, USA JARRAR, ADIL A. "Photochemistry of some quinoxaline 1,4-dioxides" Seite 649, Spalte 2, Zusammenfassung-Nr. 24 276h & J. Heterocycl. Chem. 1978, 15(2), 177-9 (Eng). --	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 87, No. 19, 7. November 1977, Columbus, Ohio, USA GERLICZ, ANNA; KRASKA, JAN; WOJCIECHOWSKI, LECH "Quinoxaline derivatives" Seite 603, Spalte 2, Zusammenfassung-Nr. 152 269d & Pol. 83 335 (Cl. C 07 D 241/38), 01 Mar 1977, Appl. 154 437, 31 Mar 1972; 4 pp. -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 05-09-1985	Prüfer HAMMER
<div><div>EPA Form 1503 03 82</div><div><div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div><div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div></div><div><div>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div></div></div>			